

ANATASE TITANIUM DIOXIDE AND METHOD OF PREPARING IT

(W1163-03

Patent number: JP8225324
Publication date: 1996-09-03
Inventor: FOULGER DAVID LEIGHTON (GB); PIERI SERGIO (IT); NENCINI PIERGIORGIO (IT)
Applicant: TIOXIDE GROUP SERVICES LTD (GB)
Classification:
- international: C01G23/053
- european:
Application number: JP19960007591 19960119
Priority number(s): GB19950001086 19950120

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : EP0722905 (A1);US5630995 (A1);GB2297082 (A);FI960278 (A);EP0722905 (B1)

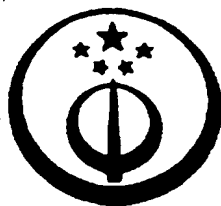
Abstract not available for JP8225324

Abstract of corresponding document: **EP0722905**

A process for preparing anatase titanium dioxide by precipitating hydrous titanium oxide in the absence of added nuclei from a solution of titanium sulphate containing the equivalent of 200 to 300 grams TiO₂ per litre and having an acid to titanium ratio in the range 1.6:1 to 2.2:1, the precipitation being induced by the addition of 5 to 35 parts water per 100 parts titanium sulphate solution. The hydrous titanium oxide is calcined in the presence of an amount of potassium compound equivalent to between 0.20 and 0.60 weight per cent calculated as K₂O based on TiO₂ and between 0.15 and 0.55 weight per cent phosphorus calculated as P₂O₅ based on TiO₂. The hydrous titanium oxide is subjected to calcination in a process having a specified thermal profile. The product of the process is anatase titanium dioxide having an average crystal size larger than conventionally prepared anatase. Said product is easily milled to form a product with a high single crystal fraction.

Claims of corresponding document: **EP0722905**

1. A process for the preparation of anatase titanium dioxide comprising precipitating hydrous titanium oxide from an aqueous solution of a titanium sulphate in the absence of added nuclei and subjecting the hydrous titanium oxide to calcination characterised in that the titanium sulphate solution has a concentration equivalent to from 200 to 300 grams TiO₂ per litre and a ratio by weight of sulphate to titanium between 1.6:1 and 2.2:1 expressed as H₂SO₄:TiO₂, the precipitation of hydrous titanium oxide is induced by the addition of water to the titanium sulphate solution in an amount between 5 and 35 parts of water per 100 parts of titanium sulphate solution by weight, the precipitated hydrous titanium oxide is separated from the aqueous solution and subjected to calcination in the presence of a potassium compound and a phosphorus compound, the potassium compound being present in an amount equivalent to between 0.20 and 0.60 per cent by weight potassium oxide calculated as K₂O with respect to TiO₂ and the phosphorus compound being present in an amount equivalent to between 0.15 and 0.55 per cent by weight phosphorus oxide calculated as



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96104371.7

[51]Int.Cl⁶

C01G 23/053

[43]公开日 1996年11月13日

[22]申请日 96.1.19

[30]优先权

[32]95.1.20 [33]GB[31]9501086.4

[71]申请人 泰奥塞集团服务有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 D·L·富格 P·G·南辛尼
S·皮尔里

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

C01G 23/08

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 锐钛矿型二氧化钛的制备

[57]摘要

在不加晶核条件下从硫酸钛溶液中沉淀水合二氧化钛制备锐钛矿型二氧化钛的方法,所述硫酸钛溶液含有每升 200—300 克的 TiO_2 和酸与钛的比例在 1.6 : 1—2.2 : 1 范围内,通过每 100 份硫酸钛溶液加 5—35 份水诱发沉淀。水合二氧化钛相当于基于 TiO_2 表示成 K_2O 的钾化合物量为 0.20—0.60 重量%的条件下和基于 TiO_2 表示成 P_2O_5 的磷为 0.15—0.55 重量%的条件下焙烧。水合二氧化钛在具有特定热分布的工艺过程中经受焙烧。本发明产品是锐钛矿型二氧化钛,其平均晶体尺寸大于常规制备的锐钛矿。所述产品易于磨细形成具有高单晶粒级的产品。

权 利 要 求 书

1. 一种制备锐钛矿型二氧化钛的方法，该法包括在不加晶核的条件下从硫酸钛水溶液中沉淀水合二氧化钛并将水合二氧化钛焙烧，其特征在于硫酸钛溶液的浓度相当于每升200-300克 TiO_2 ，硫酸盐与钛的重量比表示成 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ 为1.6:1-2.2:1，通过往硫酸钛溶液加水诱发水合二氧化钛的沉淀，加水量为100份硫酸钛溶液按重量计为5-35份，把沉淀出来的水合二氧化钛从水溶液中分离出来再于钾化合物和磷化合物存在下焙烧，钾化合物的存在量按氧化钾(表示为 K_2O)相对于 TiO_2 重量计为0.20-0.60%和磷化合物存在量按磷氧化物(表示为 P_2O_5)重量计相对 TiO_2 为0.15-0.55%，焙烧的热分布是首先把二氧化钛送入气体温度在 460°C - 600°C 之间的第一焙烧区，随后转入气体温度在 650°C - 700°C 范围内的第二焙烧区，在220-260分钟内借助于通过第一区和第二区而加热至温度为 650°C - 700°C 之间，在20-60分钟内在第三区中进一步加热至温度 740°C - 800°C 之间，在50-90分钟内在第四区进一步加热到温度在 845°C - 900°C 之间，在30-70分钟内在第五区进一步加热到温度在 900°C - 950°C 之间和最后在70-130分钟内在第六区进一步加热到温度在 930°C - 1020°C 之间。

2. 按权利要求1的方法，其特征在于所述硫酸钛溶液在保持在 80°C - 100°C 之间温度的同时往硫酸钛溶液加水。

3. 按权利要求1或2的方法，其特征在于在10-20分钟内把水加入到硫酸钛溶液中。

4. 按前述任一项权利要求的方法, 其特征在于加水后使硫酸钛溶液保持在 90°C - 110°C 范围内达200-400分钟。

5. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于引入第一焙烧区的沉淀出的水合二氧化钛含有按重量计40-55%的 TiO_2 。

6. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于该钾化合物是硫酸钾、氯化钾或氢氧化钾。

7. 按前述任意一项所述要求的方法, 其特征在于该磷化合物是碱金属磷酸盐、磷酸铵或磷酸。

8. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于在焙烧过程中存在的铝化合物量基于 TiO_2 重量用 Al_2O_3 重量计高达0.2%。

9. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于第一焙烧区的气体温度在 460°C - 550°C 之间。

10. 按前述任一项权利要求的方法, 其特征在于当二氧化钛通过第一和第二焙烧区时被加热至温度为 670°C - 690°C 之间。

11. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在第三焙烧区中被加热至温度为 750°C - 770°C 之间。

12. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在第四焙烧区加热至温度为 860°C - 890°C 之间。

13. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在第五焙烧区中被加热至温度为 920°C - 940°C 之间。

14. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在第六焙烧区中被加热至温度为 970°C - 1010°C 。

15. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在230-250分钟范围内在第一和第二焙烧区中加热。

16. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在20-40分钟之间在第三焙烧区中加热。

17. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在50-70分钟之间在第四焙烧区中加热。

18. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在30-50分钟之间在第五焙烧区中加热。

19. 按前述任意一项权利要求的方法, 其特征在于二氧化钛在70-90分钟之间在第六区中加热。

20. 锐钛矿型二氧化钛其平均晶体尺寸大于0.20 微米和平均粒径小于0.29微米。

21. 按权利要求20的锐钛矿型二氧化钛, 其平均晶体尺寸在0.25-0.27微米之间和平均粒径范围在0.27-0.29微米之间。

锐钛矿型二氧化钛的制备

本发明涉及二氧化钛的制备，尤其是涉及大晶体尺寸的锐钛矿型二氧化钛的制备。

已经完全确定通过所谓的“硫酸盐法”生产二氧化钛颜料可产生两种类型的颜料，锐钛矿型二氧化钛和更加有价值、在技术上更为重要的金红石型二氧化钛。

金红石型二氧化钛的颜料性能使该颜料成为最好的一种颜料，但锐钛矿型的二氧化钛具有更高的白度和亮度，这些在某些用途中是重要的。

因此，如果能制造出至少具有一些改进的颜料性能的锐钛矿型二氧化钛的话，将是非常有利的。尤其是比常规获得的锐钛矿型二氧化钛具有大晶体尺寸的锐钛矿型二氧化钛目前被认为是理想的。

在硫酸盐法中含钛矿用浓硫酸溶出，所获得的滤饼被溶解于弱酸中或水中以产生硫酸钛的溶液。随后使该硫酸钛水解沉淀出水合氧化钛，此时可以通过有意识地加入晶核（‘Mecklenbury’法）或借助于水（‘Blumenfeld’）法在溶液内诱发晶核。

近来在GB2 247 009中描述了使用添加晶核制造大晶体锐钛矿的方法。本发明提供了另外一种生产类似产品的方法但使用“Blumenfeld”法。

根据本发明，制备锐钛矿型二氧化钛的方法包括在不添加晶核的条件下从硫酸钛的水溶液中沉淀出水合氧化钛再使水合二氧化钛焙烧，其中硫酸钛溶液的浓度相当于每升200-300克 TiO_2 ，硫酸盐与钛的重量比表示成 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ 为1.6:1-2.2:1，通过往硫酸钛溶液加水，其量按重量计每100份硫酸钛溶液5-35份的水；诱发水合二氧化钛的沉淀，从水溶液中把沉淀出来的水合二氧化钛分离出来，再于钾化合物和磷化合物存在下焙烧水合二氧化钛，存在的钾化合物量按氧化钾(以 K_2O 计)相对 TiO_2 重量为0.20-0.60%，而存在的磷化合物量按磷氧化物(以 P_2O_5 计)相对 TiO_2 重量为0.15-0.55%，焙烧的热分布是这样的：首先把二氧化钛送入气体温度在 460°C - 600°C 的第一焙烧区，然后转入气体温度在 650°C - 700°C 的第二焙烧区，借助于通过第一区和第二区使二氧化钛在220-260分钟内加热到温度为 650°C - 700°C 的范围内，进一步在20-60分钟内在第三区加热到温度为 740°C - 800°C 的范围内，进一步在50-90分钟内在第四区加热到温度为 845°C - 900°C ，在30-70分钟内在第五区加热到温度为 900°C - 950°C ，最后在70-130分钟内在第六区进一步加热到温度为 930°C - 1020°C 的范围内。

发现由本方法产生的锐钛矿型二氧化钛对比常规‘硫酸盐’法产生的锐钛矿平均晶体尺寸要大。

任何合适的含钛矿都能被用于形成硫酸钛的溶液，典型的矿石是钛铁矿或炉渣。这些矿石可在浓硫酸中溶解产生溶出饼，再将它溶于水或稀酸中以产生硫酸钛溶液。

含有硫酸铁、硫酸钛和硫酸以及其它杂质的该溶液通常用还原剂处理并在按本发明水解之前过滤。

根据本发明，在水解前，硫酸钛具有的浓度相当于每升 TiO_2 200-300克，如有必要，把开始制备的溶液调节到该浓度。最好的是，浓度在每升230-270克 TiO_2 。

所用硫酸钛的组成须使硫酸盐与钛的比例按重量计在1.60:1-2.20:1的范围内。在二氧化钛工业中作为常规该比例被表示成 H_2SO_4 的重量与 TiO_2 重量的比值。最好的是，该比例范围为1.70:1-1.95:1，最佳范围为1.80:1-1.85:1。

硫酸钛溶液水解产生水合二氧化钛是靠加水诱导的。通常，在添加过程中硫酸钛被保持在提高的温度下，硫酸钛溶液的温度优选在 80°C - 100°C ，最好在 90°C - 100°C 。

加入的水量按每100份硫酸钛溶液的重量计为5份-35份。最好的是，水量按每100份硫酸钛溶液重量计为18-25份。通常，在数分钟内把水加到硫酸钛中。对于典型的工厂规模批量生产10-20分钟的时间是正常的。

水加完后，通常要使硫酸钛溶液保持在所选择的温度上以沉淀一段时间从而使水解进行完全。通常，该溶液保持在 90°C - 110°C 之间持续200-400分钟，典型的是200-250分钟。

然后把沉淀出来的水合二氧化钛通过任意一种合适的方法如真空或加压过滤从硫酸钛溶液残余物中分离。过滤后，通常滤饼用水洗涤并用少量的稀硫酸或其它合适的试剂浸取。分离和洗涤后，潮湿的滤饼一般含40-55%的 TiO_2 (按重量计)。

这种滤饼再于随后的焙烧工艺过程中干燥。

在至少有一种钾化合物和至少有一种磷化合物的条件下进行焙烧：这些化合物可以任意方便的方式加入。但通常是以浓溶液

的形式加到潮湿的滤饼中或作为一种原料加到焙烧炉中。

所用钾化合物的量按 K_2O 重量计相对于 TiO_2 为0.20-0.60%。优选的是，所述量按 K_2O 重量计相对于 TiO_2 为0.30-0.50%。合适的钾化合物包括硫酸钾和氯化钾，然而氢氧化钾是方便和优选的化合物。

所用磷化合物量按 P_2O_5 重量计相对于 TiO_2 为0.15-0.55%。优选的是，所述量按 P_2O_5 重量计相对于 TiO_2 为0.20-0.50%。碱金属磷酸盐或磷酸铵是合适的磷化合物但优选的化合物是磷酸。

在焙烧过程中还可存在其它化合物，如有必要的话。例如为了排除由于痕量杂质如铈化合物在最终锐钛矿中产生的任何颜色而加入少量铝化合物，例如相当于对 TiO_2 重量最高为0.2%的 Al_2O_3 。然而，应该避免加入任何有助于锐钛矿型转化成金红石型的化合物。

控制焙烧温度的分布是本发明重要的特征。优选地，二氧化钛在常温下作为潮湿的粉末引入第一焙烧区，该区的气体温度为 $460^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$ 。优选的温度在 $460^{\circ}C$ - $550^{\circ}C$ 。二氧化钛在第一区内被加热和干燥。随后将其转入气体温度在 $650^{\circ}C$ - $700^{\circ}C$ 范围内的第二焙烧区。当二氧化钛通过这两个区时，它在220-260分钟内被加热至温度在 $650^{\circ}C$ - $700^{\circ}C$ 范围内。优选的是，二氧化钛被加热至温度在 $670^{\circ}C$ - $690^{\circ}C$ 而且加热时间优选为230-250分钟。然后把二氧化钛转入第三区中，在该区中它在20-60分钟内被加热至温度为 $740^{\circ}C$ - $800^{\circ}C$ 。优选的是，在第三区中，二氧化钛被加热至温度在 $750^{\circ}C$ - $770^{\circ}C$ 之间而且优选的加热时间为20-40分钟。接着，在第四区中，二氧化钛在50-90分钟内被加热到温度在 $845^{\circ}C$ - $900^{\circ}C$ 之间。

优选地，二氧化钛被加热到温度在 860°C - 890°C 之间优选的加热时间为50-70分钟。在第五区中，二氧化钛在30-70分钟内被加热到温度在 900°C - 950°C 范围内。优选地二氧化钛被加热到 920°C - 940°C 的温度范围内且优选的加热时间为30-50分钟。最后，在第六区中，二氧化钛在70-130分钟内被加热至温度在 930°C - 1020°C 之间。在第六区结束时二氧化钛的温度优选地在 970°C - 1010°C 之间，而且在第六区中优选的时间为70-90分钟。

将焙烧产生的产物冷却而且通常要经过在二氧化钛颜料工业中常用的处理。例如，涂覆元素如铝、硅、钛和锆的水合氧化物。还可使用有机化合物处理，如用多元醇、链烷醇胺和硅氧烷进行处理。例如，可用三羟甲基丙烷、季戊四醇、三乙醇胺或二甲基硅氧烷进行处理。

一般来说，该产品具有的平均晶体大小范围在0.20-0.30微米内。优选的产品具有的平均晶体大小在0.25-0.30微米之间，最好的产品平均晶体大小在0.25-0.27微米之间。晶体大小的几何重量标准偏差一般在1.30-1.50范围内，经常在1.35-1.40之间。

与GB2 247 009的产品相比，发现本发明的产品比较容易被磨细。因此有可能通过磨碎产生具有高单晶粒级的产品(即平均粒径仅稍微高于平均晶体大小)。尤其是，本发明方法能提供一种生产锐钛矿二氧化钛的方法，该二氧化钛具有的平均晶体大小大于0.20微米和平均粒径小于0.29微米，且优选地小于0.28微米。在通过磨碎产生的优选产品中，平均晶体大小在0.25-0.27微米之间和平均粒径在0.27-0.29微米之间。

通常，产品按重量计至少有90%是以锐钛矿晶型存在的，优选

地至少有95%的是锐钛矿型的。

本发明未涂覆的产品可用于造纸、纸涂料和化妆品中并且可以作为食品添加剂。涂覆产品可用于油漆，尤其是乳化漆和油墨、辐射硬化涂料、橡胶和塑料中。通常本发明产品的乳浊性对比常规具有较小平均晶体大小的锐钛矿型产品得到了改进而且产品的白度和亮度得到改进，超过了金红石型。当产品连同光学增白剂一起使用时尤其有效。

本发明通过下列实施例进行说明。

实施例

含有每升250克 TiO_2 和酸与钛的重量比为1.82的硫酸钛水溶液通过加水而水解，加水比例按重量计为每100份硫酸钛20.5份水。在15分钟内于 90°C 的温度下往硫酸钛溶液加入水。当完成水解时将混合物保持在 90°C 温度下达220分钟。沉淀的二氧化钛通常采用Moore过滤器过滤而分离并于加压过滤器上进一步脱水。

滤饼以每小时2.9te的进料速度加到焙烧炉中。以相对于 TiO_2 的重量计足够引入0.30% K_2O 和0.39% P_2O_5 的速率往焙烧炉进料中加入氢氧化钾和磷酸的浓溶液。滤饼被引入的区域的平均气体温度为 524°C ，二氧化钛在该区和第二区内平均停留时间总计为240分钟的情况下被加热到 680°C 。随后二氧化钛在第三区中在30分钟内加热到 750°C ，在第四区中在60分钟内加热至 880°C ，在第五区中在40分钟内加热至 925°C ，最后在第六区在停留80分钟之后在温度 985°C 下从焙烧炉放出。

发现最终产品具有0.25 微米的平均晶体大小以及锐钛矿型晶

体占99%。

用标准方法涂覆氧化铝和二氧化硅之后要可以用于制备乳化漆，其乳浊性比由常规的具有类似无机涂料的锐钛矿型颜料制成的油漆要高。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.